

3/3 (1/1 PAJ) - (C) PAJ / JPO
 PN - JP1100299 A 19890418
 AP - JP19870256474 19871012
 PA - KAWASAKI STEEL CORP
 IN - ISHII MISAOKO; others: 01
 I - C25D11/34 ; C25D11/38
 TI - PRODUCTION OF COLORED STAINLESS STEEL MATERIAL
 AB - PURPOSE: To continuously produce a colored stainless steel material

having superior wear resistance with a single soln. in a single stage when stainless steel is chemically colored by properly combining current density for anodic electrolysis and that for cathodic electrolysis with electrolysis time in a regulated acidic mixed soln. - CONSTITUTION: Stainless steel is chemically colored by carrying out electrolysis with AC having $\leq 100\text{Hz}$ frequency in a mixed soln. contg. $\geq 2\text{mol.}$ hexavalent Cr and $\geq 2.5\text{mol.}$ sulfuric acid at $0.01\text{-}3.0\text{A/dm}^2$ current density for anodic electrolysis and $0.03\text{-}5.0\text{A/dm}^2$ current

density for cathodic electrolysis. In the second half of the coloring stage, cathodic electrolysis is carried out with pulsating current having $0.01\text{msec-}0.1\text{sec}$ current supply time per one pulse at $4\text{-}10\text{A/dm}^2$ current density for 20-50% of the total cathodic electrolysis time. A colored stainless steel material having superior wear resistance is continuously produced with the single soln. in the single stage.

GR - C619
 ABV - 013315
 ABD - 19890718

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-100299

⑬ Int. Cl.⁴

C 25 D 11/34
11/38

識別記号

3 0 1
3 0 2

庁内整理番号

8722-4K
7141-4K

⑭ 公開 平成1年(1989)4月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 着色ステンレス鋼材の製造方法

⑯ 特 願 昭62-256474

⑰ 出 願 昭62(1987)10月12日

⑱ 発 明 者 石 井 美 佐 子 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 曾 根 雄 二 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡 辺 望 稔

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、建材用を主要な用途とする耐摩耗性に優れた、化学発色方法による着色ステンレス鋼材の製造方法に関する。

1. 発明の名称

着色ステンレス鋼材の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 2モル以上の6価クロムと2.5モル以上の硫酸を含む混合液中において、陽極電流密度0.01~3.0A/dm²、陰極電流密度0.03~5.0A/dm²、繰返し数100Hz以下の交番電流電解を行なってステンレス鋼材に着色する際に、該交番電流電解工程の後半部分の陰極電解部分に、1パルスの通電時間0.01msec~0.1sec、陰極電流密度4~10A/dm²で行われる陰極パルス電流電解を、全陰極電解時間の20~50%の時間で採用し、電解を行なうことを特徴とする着色ステンレス鋼材の製造方法。

(従来技術とその問題点)

近年、ステンレス鋼材の建築材としての需要が高まっており、特に意匠性の面から、着色ステンレス鋼材の開発が進んでいる。

着色ステンレス鋼材は、その表面に極薄のスピネル型酸化皮膜が存在し、この皮膜の外表面と素地金属との間で行われる光の干渉作用により色がついて見えるというもので、色調は膜厚が厚くなるに従って、黒、青、金、紫、緑色と変化する。

この着色ステンレス鋼材は、特に外装用として用いる場合、表面が他物に接触する機会が多いことから、耐摩耗性が不可欠である。

着色ステンレス鋼材を交番電流電解によって

製造する方法については、本出願人により従前に出願され、特開昭61-127899号公報にて開示されている。

かかる方法においては、着色ステンレス鋼材の耐摩耗性を向上させ、かつ1液1工程で製造することができるが、着色酸化皮膜厚が厚くなると耐摩耗性が劣り、美観上からも、また耐食性の点からも不十分であるという問題がある。

そこで、上記方法を改良して、さらに耐摩耗性が向上した着色ステンレス鋼材が得られれば、外装向建材用として着色ステンレス鋼材をより広く利用することができる。

(発明の目的)

本発明は、上述した従来技術の問題点を解決しようとしてなされたものであり、その目的とするところは、着色ステンレス鋼材の耐摩耗性を著しく向上させるとともに、このような多彩な色調をもつ着色ステンレス鋼材を1液1工程

至った。

(発明の構成)

本発明者らは、耐摩耗性向上には最表面にCr量を富化することが必要であるという知見に基づき、最表面Cr量を富化する方法を調べ、ここに著しくCr量を富化する方法をみつけた。その方法とは、特開昭61-127899号公報に開示した本発明者らによる着色ステンレス鋼材の製造方法において、交番電流電解を行う際に、全工程の後半部分の陰極電流電解部分に、以下の条件で陰極パルス電流電解を採用する方法である。

その条件とは、

①陰極電解電流密度： $4\text{ A/dm}^2 \sim 10\text{ A/dm}^2$ 、

②1パルス通電時間： $0.01\text{ msec} \sim 0.1\text{ sec}$ 、

③陰極パルス電流電解時間を、全陰極電解時間の20%～50%採用する、
というものである。

このように陰極パルス電流電解を従来の交番

で製造することができる着色ステンレス鋼材の製造方法を提供しようとするにある。

(問題点を解決するための手段)

化学着色法による酸化皮膜は、電気化学的には着色電解液中で陽極電解を行うことにより得られる。また、硬膜処理は、着色とは逆に陰極電解を施すことにより、多孔質な酸化皮膜を強固にしている。本発明は、「着色」：陽極電解、「硬膜」：陰極電解という基本的認識を基にして、鋭意研究を重ねた結果、陰極パルス電流電解の採用により、陰極電流を一定条件で断続的に流すことで水素発生を防ぎ、Cr還元を促進させ、酸化皮膜を強化できることを見出した。

そこで、着色ステンレス鋼材の製造に際し、交番電流電解パターンでの陰極電解部分に陰極パルス電流電解を採用すなわち組込むことにより、耐摩耗性に優れた着色ステンレス鋼材を製造することができることを知見し、本発明に

電流電解の陰極電流電解部分に採用することにより、特別に硬膜処理を施すことなく、1液1工程で、発色されるすべての色調において効率良く、耐摩耗性の著しい向上を図ることができる。

すなわち本発明によれば、2モル以上の6価クロムと2.5モル以上の硫酸を含む混合液中において、陽極電解電流密度 $0.01 \sim 3.0\text{ A/dm}^2$ 、陰極電解電流密度 $0.03 \sim 5.0\text{ A/dm}^2$ 、繰返し数100Hz以下の交番電流電解を行なってステンレス鋼材に着色する際に、該交番電流電解工程の後半部分の陰極電解部分に、1パルスの通電時間 $0.01\text{ msec} \sim 0.1\text{ sec}$ 、陰極電解電流密度 $4 \sim 10\text{ A/dm}^2$ で行われる陰極パルス電流電解を、全陰極電解時間の20～50%の時間で採用すなわち組込み、電解を行なうことを特徴とする着色ステンレス鋼材の製造方法が提供される。

以下に、本発明の着色ステンレス鋼材の製造方法を詳細に説明する。

ここでいうステンレス鋼材とは、線材、管材、板材、塊、異形断面材、粉粒体など任意の形状でよいが、以下の説明は代表的に鋼板について行う。

化学着色法による酸化皮膜は、 Cr_2O_3 主体のもので、電気化学的には陽極電解を行うことにより得られる。また、硬膜処理は、着色とは逆に陰極電解を施すことにより、多孔質な Cr_2O_3 皮膜を強固にしている。本発明は、前述したように、「着色」：陽極電解、「硬膜」：陰極電解という基本的認識を基にして、交互に電流方向を変えて、電解を行う交番電流電解において、陰極パルス電流電解を組込ませて陰極電流を一定条件で断続的に流すことにより、1液1工程で耐摩耗性に著しく優れた着色ステンレス鋼板が製造できることを見出した。

ここで用いる溶液は、硫酸濃度が高く、従来は着色用にのみ用いられてきたものであり、硬膜処理ができるとは知られていなかった。

A/dm^2 未満では全く着色しない。また、 $3.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 超では干渉色を有する均一な皮膜が得られないので、陽極電解電流密度は $0.01\sim 3.0\text{ A}/\text{dm}^2$ の範囲とする。

交番電流電解の陰極電解電流密度が $0.03\text{ A}/\text{dm}^2$ 未満では皮膜は後述の耐摩耗性試験で容易に剝離する。また、 $5.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 以上では鋼板表面は、全面金属光沢になり着色した鋼板とは言い難いので、陰極電解電流密度は $0.03\sim 5.0\text{ A}/\text{dm}^2$ の範囲とする。

交番電流電解の電解繰返し数が 100 Hz を超えると着色しないので、 100 Hz 以下が適する。

以上に述べた電解条件で、無水クロム酸、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム等の形で添加した2モル以上の6価クロムと2.5モル以上の硫酸を含む混合溶液中において交番電流電解を行う。

本発明は、上記条件下においてなされる交番電流電解の全工程の後半部分の陰極電解部分

このような着色用溶液でも、硬膜処理が上述の方法によれば可能であるということは、全く新しい発見である。

本発明においてなされる交番電流電解は、第1a～第1d図に示すように、陽・陰極電解の電流密度と電解時間を適宜に組合せ、所定の回数、(6価クロム(2モル以上)+ H_2SO_4 (2.5モル以上))溶液中で、交番電流を印加するものである。

交番電流電解とは、通電時間が例えば秒オーダーで、+、-交互に繰返される。第1a～1d図において、縦軸は電解電流密度、横軸は電解時間を示し、1は陽極電解時間、2は陽極電解電流密度、3は陰極電解時間、4は陰極電解電流密度である。

この交番電流電解の条件は、陽極電解電流密度 $0.01\sim 3.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 、陰極電解電流密度 $0.03\sim 5.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 、電解繰返し数 100 Hz 以下である。以下にその理由を記す。

交番電流電解の陽極電解電流密度が 0.01

に、1パルスの通電時間 $0.01\text{ msec}\sim 0.1\text{ sec}$ 、陰極電解電流密度 $4\sim 10\text{ A}/\text{dm}^2$ で行われる陰極パルス電流電解を、全陰極電解時間の $20\sim 50\%$ の時間で採用し、電解を行なうことに特徴がある。

ここで、陰極パルス電流電解とは、第1a～1d図に示すように、符号7で示される通電時間が例えばミリ秒オーダーで、交番電流電解の通電時間に比して短く、負のパルス電流のみが通電され、通電の次に必ず非通電区間があり、この通電-非通電が2以上繰返される。

この陰極パルス電流電解を上記条件に限定した理由を以下に述べる。

陰極パルス電流電解の陰極電流密度は、 $4\text{ A}/\text{dm}^2$ 未満では耐摩耗性試験で容易に着色皮膜が剝離し硬膜の効果がなく、 $10\text{ A}/\text{dm}^2$ を超えるとガス発生が起こり、着色表面が荒れる。

陰極パルス電流電解1パルス通電時間は、 0.01 msec 未満では耐摩耗性向上に効果がなく、 0.1 sec を超えるとガス発生が起こり、

着色表面が荒れる。

陰極パルス電流電解の陰極パルス電流電解時間は、交番電流電解の全陰極電流電解時間の20%未満では硬膜効果がなく、50%を超えるとガス発生により着色表面が荒れる。

かかる条件下で行われる陰極パルス電流電解は、第1a～1d図に示すように、交番電流電解工程の後半部分の陰極電解部分に採用される。

ここで、交番電流電解の全工程の後半部分とは、本発明に係る陰極パルス電流電解を採用しないと想定した場合における全交番電流電解工程を二等分した場合における後工程部分をいう。

該後半部分の陰極電解部分への採用すなわち組込みとは、交番電流電解の陰極電流電解における秒オーダーの1通電部分において、それに代わり、ミリ秒オーダーの陰極パルス電流電解を上記相当時間流すことをいう。

陰極パルス電流電解の採用を、交番電流電解

することによりステンレス鋼材に着色・硬膜がなされる原理は、交番電流電解の陽極電流電解により酸化皮膜の着色が促され、陰極電流電解により、多孔質な酸化皮膜の硬膜化がなされ、特に後半部分における陰極電流電解部分において陰極パルス電流電解を行うことにより、陰極電流を一定条件で断続的に流すことで水素発生を防ぎ、Cr還元が促進され、前述の酸化皮膜のスピネル結晶の封孔作用がより強固になされ、硬膜化が促進されるものと考えられる。

(実施例)

本発明に係る着色ステンレス鋼材の製造方法を実施例につき具体的に説明する。

本発明法、比較法および従来交番電流電解法ともに、SUS 304 HL(ヘヤーライン仕上げ)材(大きさ70×72mm)を、(硫酸450g/l+無水クロム酸300g/l)溶液中に浸漬し、表1に示す各条件により、発色させた。

の全工程の後半部分に限定した理由は、本発明の陰極パルス電流電解を着色皮膜が十分に成長していない前半部分に採用すると、陰極電流密度が高すぎて着色反応が進みにくい。そこで、後半部分に限定して採用すると、着色皮膜が十分に成長しているため着色皮膜の封孔反応として十分に反応が進むためである。

この陰極パルス電流電解は交番電流電解工程の後半部分の初期、中期、後期のいずれかの部分に集中させても、また全体に分散させても良く、具体的には第1a図(初期に組込んだ場合)、第1b図(中期に組込んだ場合)、第1c図(後期に組込んだ場合)および第1d図(全体に分散させた場合)のように図示される。

なお、一般的にはパルス電流電解は通電時間と非通電時間との比は1:1であり、後述する本発明の実施例についても1:1で行った。

このように、交番電流電解の後半部分の陰極電解部分において、陰極パルス電流電解を採用

発色後、荷重500gfで摩耗試験機を用いて酸化クロム0.5μm研摩紙で100往復研摩し、研摩後の皮膜の変化の度合から耐摩耗性を評価した。

本発明法、比較法ともに、陽極電流、陰極電流、繰返し数を同条件とし、パルス電流電解法を条件を変えて交番電流電解法に組み込んだ。

また、パルス電解を含まない従来の交番電流電解を従来交番法として示した。詳しい電解条件と耐摩耗性の評価を表1にまとめて示す。

評価の基準としては研摩後ほとんど色の変化のないものを○、研摩により表面が変色したものを△、研摩により下地のステンレスが見えたものを×として目視により判定した。また、イオンマイクロアナライザーにより、最表面Cr量を測定した結果を示す。さらに、表面状態についても表面荒れの発生を目視にて観察し、有無として評価した。また、陰極パルス電流電解のパターンは第1a～第1d図で示し

た通りであり、本発明法および比較法で採用したパターンは表1に示した。

表1から明らかなように、本発明法においては、最表面Cr量が富化され、比較法、従来交番電流電解法に比べ、耐摩耗性に優れていることがわかる。また、表面荒れも全くみられない。これらの結果から、本発明により製造された着色ステンレス鋼材の耐摩耗性は、従来法および比較法によるものより著しく優れていることは明白である。

表 1

	No.	交 番 電 流 電 解 条 件			陰 極 パ ル ス 電 流 電 解 条 件			陰 極 パ ル ス 電 流 電 解 の 組 込 み 方	耐 摩 耗 性	最 表 面 C r 量 (%)	表 面 荒 れ
		陽 極 電 流 密 度 (A/dm ²)	陰 極 電 流 密 度 (A/dm ²)	繰 返 し 数 (回)	電 流 密 度 (A/dm ²)	1 パ ル ス 通 電 時 間 (msec)	陰 極 パ ル ス 採 用 時 間 (%)				
本 発 明 法	1	0.1	0.1	5	4	0.1	20	第1d図	○	81	無
	2	0.1	0.1	5	7	1	40	第1d図	○	82	無
	3	0.8	0.8	100	5	1	40	第1a図	○	78	無
	4	0.20	0.21	80	5	0.1	50	第1b図	○	76	無
比 較 法	5	0.1	0.1	5	2	0.1	20	第1d図	△	60	無
	6	0.1	0.1	5	4	1	70		x	49	有
	7	0.8	0.8	100	19	1	50	第1c図	x	52	有
	8	0.20	0.21	80	5	1	10	第1d図	△	59	無
	9	0.1	0.1	5	6	0.1	30	注1)	x	54	無
従 来 交 番 電 流 電 解 法	10	0.1	0.1	50					△	57	無
	11	0.07	0.07	20					△	58	無
	12	0.8	0.8	5					△	61	無
	13	0.20	0.20	10					△	61	無

注1) 交番電流電解工程の前半に組み込んだもの

(発明の効果)

以上詳述したように本発明によれば、従来の
 交番電流電解工程の後半部分の陰極電流電解部
 分に陰極パルス電流電解を採用することによ
 り、着色皮膜の硬膜化が促進され、連続的に、
 1液1工程で耐摩耗性に著しく優れた着色ステ
 ンレス鋼材の製造方法を提供することができる
 という効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1a図、第1b図、第1c図および第1d
 図は、それぞれ、本発明に用いられる交番電流
 電解と、それに組込まれるパルス電流電解によ
 る着色ステンレス鋼材の製造方法の電解条件を
 模式的に示した図である。

符号の説明

- 1…交番電流電解の陽極電解時間、
- 2…交番電流電解の陽極電解電流密度、
- 3…交番電流電解の陰極電解時間、
- 4…交番電流電解の陰極電解電流密度、
- 5…パルス電流電解の負のパルス電流、
- 6…パルス電流電解の1パルスの通電時間

特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人 弁理士 渡辺 望

同 弁理士 石井 陽

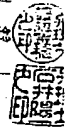


FIG.1a

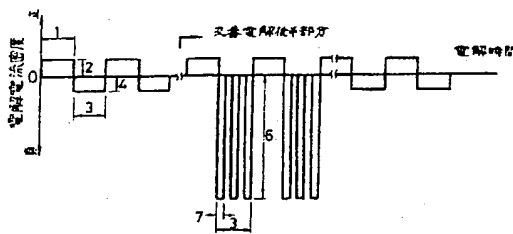


FIG.1c

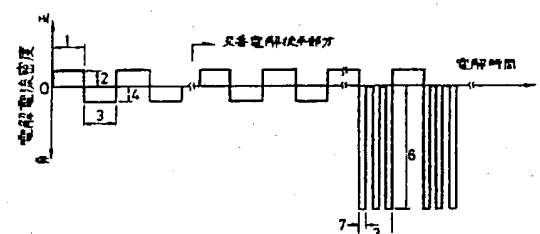


FIG.1b

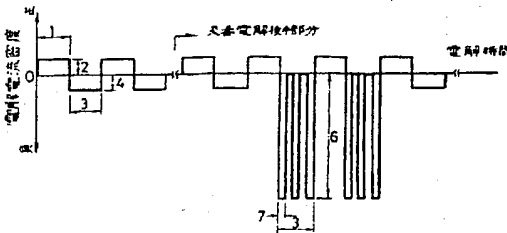


FIG.1d

